

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002235241 A**

(43) Date of publication of application: **23.08.02**

(51) Int. Cl.

D01F 6/76

(21) Application number: **2001030146**

(22) Date of filing: **06.02.01**

(71) Applicant: **ASAHI KASEI CORP**

(72) Inventor: **FUJITA TOSHIYA
KATO JINICHIRO**

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYKETONE FIBER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyketone fiber by which the deterioration of properties and whiteness of the polyketone fiber is reduced even if a zinc halide used for dissolving the polyketone is repeatedly recovered and used.

SOLUTION: In this method for producing the polyketone fiber when producing the polyketone fiber by carrying out a wet spinning of a polyketone dissolved in an aqueous solution containing the zinc halide, or the zinc

halide and a metal salt except the zinc halide $\cong 1$ wt.% of which can be dissolved in water at 50°C, the zinc halide is used again as the solvent of the polyketone after removing organic impurities such as an oligomer, a polymer, various kinds of additives, a polymerization catalyst, and an installation material, and metal ions which are simultaneously eluted into a coagulation bath with the zinc halide at the time of spinning, in a step for recovering the zinc halide extracted into the coagulation bath from a spinning dope, and using the recovered zinc halide as the spinning dope again.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-235241

(P2002-235241A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002. 8. 23)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

デマコト* (参考)

D 0 1 F 6/76

D 0 1 F 6/76

4 L 0 3 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-30146(P2001-30146)

(22) 出願日 平成13年2月6日 (2001. 2. 6)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 藤田 敏也

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社内

(72) 発明者 加藤 仁一郎

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4L035 BB03 BB06 BB16 FF01

(54) 【発明の名称】 ポリケトン繊維を製造する方法

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明は、ハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する金属塩を含む水溶液に溶解したポリケトン湿式紡糸してポリケトン繊維を製造するに際して、紡糸原液から凝固浴中に抽出されるハロゲン化亜鉛を回収し、再度紡糸原液に用いる工程において、紡糸の際にハロゲン化亜鉛と同時に凝固浴に溶出するオリゴマー、ポリマー、各種添加剤、重合触媒、設備材料等の有機不純物、金属イオンを除去した後に再度ポリケトンの溶剤として用いることを特徴とするポリケトン繊維の製造方法である。

【効果】 ポリケトンの溶解に使用するハロゲン化亜鉛を繰り返し、回収して使用しても、ポリケトン繊維の物性低下及び白度が低下するのを軽減することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繰返し単位の90質量%以上が式

(1) で示されるポリケトン、ハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含む水溶液に溶解せしめたポリケトン溶液を紡口から押し出し、凝固浴中で、ハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩の一部又は全部を除去してから乾燥及び延伸する工程を含む、湿式紡糸法によりポリケトン繊維を製造する方法において、凝固浴液が、ハロゲン化亜鉛の濃度が0～30質量%で、水を50質量%以上含む水溶液からなり、紡口から出たポリマー溶液が紡糸中に連続的に凝固浴液へ持ち込む、ハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩の濃度を、50質量%以上が水で構成された水溶液及び／又は酸を追加することによって希釈し、その追加した50質量%以上が水で構成された水溶液及び／又は酸に相当する量の一部又はそれ以上の凝固浴液を抜き出した後、この抜き出した凝固浴液を濃縮し、濃縮されたハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩の水溶液に再度ポリケトン溶解し、得られたポリケトン溶液を湿式紡糸に循環使用する方法であって、上記の抜き出した凝固浴液の濃縮前、濃縮中及び濃縮後の少なくとも一つの工程で、この抜き出した凝固浴液中に含まれる有機物の除去を行うことを特徴とするポリケトン繊維を製造する方法。

【化1】



(式中、Rは、炭素数1～30の有機基である。)

【請求項2】 抜き出した凝固浴液中に含まれる有機物を除去する方法が、以下の(1)～(4)の方法から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載のポリケトン繊維を製造する方法。

- (1) 有機物を酸化分解する方法
- (2) 有機物を吸着除去する方法
- (3) 有機物を凝集させた後、濾過する方法
- (4) 有機物を熱分解する方法

【請求項3】 抜き出した凝固浴液中に不純物として含まれる金属イオンを、酸化することにより除去することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のポリケトン繊維を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリケトン繊維を

製造する方法に関する。より詳しくは、ポリケトン繊維の紡糸の際に紡糸原液から凝固浴中に抽出されるポリケトンの溶剤を回収し、再度紡糸原液に用いる工程において、紡糸の際にハロゲン化亜鉛等と同時に凝固浴に溶出するオリゴマー、ポリマー、各種添加剤、重合触媒、設備材料等の有機不純物、金属イオンを除去した後に再度ポリケトンの溶剤として用い、得られる繊維の物性低下及び繊維の白度低下を軽減する方法に関する。

【0002】

【従来技術】近年、ポリケトン産業資材用繊維として応用する検討が多くの研究者によりなされ、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性、接着性、耐クリープ特性を生かしてタイヤコード、ベルト等の補強繊維、コンクリート補強用繊維、といった複合材料用繊維への応用が期待されている。すでに本発明者らは、ポリケトン湿式紡糸する場合、塩化亜鉛に代表されるハロゲン化亜鉛水溶液を溶剤とし、凝固浴としてハロゲン化亜鉛を含む水溶液を用いた湿式紡糸方法を見だしており、その時、紡糸原液から凝固浴中に抽出されるハロゲン化亜鉛を濃縮し、再度、ポリケトンの溶剤として循環使用するポリケトン繊維の製造方法に関する特許出願を行っている(特願平11-329151号)。

【0003】しかしながら、紡糸原液から凝固浴中に抽出されるハロゲン化亜鉛を濃縮回収し、再度、ポリケトンの溶剤として使用することを繰返ししていると、ポリケトン繊維が次第に着色し始めると共に、繊維の物性が低下する、という問題点が生じた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ハロゲン化亜鉛等の水溶液を溶剤とするポリケトン紡糸原液を凝固浴中で凝固させ、凝固浴から回収した凝固浴液をポリケトンの紡糸原液の製造に再使用しつつポリケトン繊維を製造する際に、繊維の着色及び物性低下を起こさず、ポリケトン繊維を製造する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決する為に鋭意検討を行った結果、回収溶剤を連続して使用していると、紡糸原液からハロゲン化亜鉛と同時に溶出してくるオリゴマー、ポリマー、各種添加剤、重合触媒、設備材料等の有機不純物、金属イオンが濃縮され溶剤が着色し、その結果、繊維の着色と同時に物性低下が生じることを見出した。

【0006】本発明者らは、ポリケトン製造する工程において、紡糸原液から凝固浴液中に溶出してきた不純物として含有される有機物を除去し、好ましくは、溶剤中の炭素分を1質量%以下とし、その有機物を除去する方法として、酸化処理、活性炭吸着処理、濾過精製処理、高温加熱処理、電気分解処理等が有効であることを見出した。金属イオンを除去する方法としては、ペル

オキソ硫酸塩による酸化法が効果的であることを確認し、更に検討を進めた結果、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、

(請求項1) 繰返し単位の90質量%以上が式(1)で示されるポリケトン、ハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含む水溶液に溶解せしめたポリマー溶液を紡口から押し出し、凝固浴中で、ハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩の一部又は全部を除去してから乾燥及び延伸する工程を含むポリケトン繊維の製造方法において、凝固浴液が、ハロゲン化亜鉛の濃度が0～30質量%で、水を50質量%以上含む水溶液からなり、紡口から出たポリマー溶液が紡糸中に連続的に凝固浴液へ持ち込む、ハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩の濃度を、50質量%以上が水で構成された水溶液及び/又は酸を追加することによって希釈し、その追加した50質量%以上が水で構成された水溶液及び/又は酸に相当する量の一部又はそれ以上の凝固浴液を抜き出した後、この抜き出した凝固浴液を濃縮し、濃縮されたハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩の水溶液に、再度、ポリケトン溶解し、得られたポリケトン溶液を湿式紡糸に循環使用する方法であって、上記の抜き出した凝固浴液を濃縮前、濃縮中及び濃縮後の少なくとも一つの工程で、この抜き出した凝固浴液中に含まれる有機物の除去を行うことを特徴とするポリケトン繊維を製造する方法、

【0008】

【化2】



【0009】(式中、Rは、炭素数1～30の有機基である。)

(請求項2) 抜き出した凝固浴液に含まれる有機物を除去する方法が、以下の(1)～(4)の方法から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載のポリケトン繊維を製造する方法、

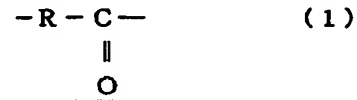
- (1) 有機物を酸分解する方法
- (2) 有機物を吸着除去する方法
- (3) 有機物を凝集させた後、濾過する方法
- (4) 有機物を熱分解する方法

(請求項3) 抜き出した凝固浴液中に不純物として含まれる金属イオンを、酸化することにより除去することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のポリケトン繊維を製造する方法、である。本発明に用いるポリケトン

は、繰返し単位の90質量%以上が下記式(1)で示されるポリケトンである。

【0010】

【化3】



【0011】ポリケトン中に、繰返し単位の10質量%未満の範囲で、式(1)のケトン以外の繰返し単位を有していてもよい。このポリマー中には、部分的にカルボニル基どうし、アルキレン基どうしがつながっていてもよいが、95質量%以上が完全交互共重合体、すなわち、Rの次にはカルボニル基が結合し、カルボニル基の次にはRが結合する交互共重合体からなるポリケトンであることが耐熱性、耐光性を向上させる観点から好ましい。もちろん、完全交互共重合した部分の含有率は高ければ高いほどよく、好ましくは97質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

【0012】Rは、炭素数が1～30の有機基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、1-フェニルエチレン基等が例示される。これらの水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、エステル基、アミド基、水酸基、エーテル結合等の原子や基で置換されていてもよい。もちろん、Rは2種以上であってもよく、例えば、エチレン基とプロピレン基とが混在していてもよい。これらのポリケトンの中では、Rがエチレン基からなる完全交互共重合単位から構成されるポリケトン、すなわち、ポリ(3-オキソトリメチレン)が、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性が優れるという観点から最も好ましい。また、溶剤への溶解性が優れているという観点から、Rが90～97モル%のエチレン基と10～3モル%のプロピレン基とからなるポリケトンが好ましい。

【0013】本発明で使用するポリケトンの極限粘度[η]は、強度発現と溶解性の兼ね合いの観点から0.5～20dL/gが好ましく、より好ましくは、3～15dL/gである。本発明に用おいて、ポリケトン溶液に用いる溶剤中のハロゲン化亜鉛としては、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛等が挙げられ、これらを混合して使用してもよい。ポリマー溶液の熱安定性が優れる、という理由で塩化亜鉛が好ましい。溶剤中のこれらの塩濃度は、十分な溶解性を得るためには5～85質量%が好ましく、より好ましくは30～85質量%である。

【0014】ここでいう各塩の濃度は、以下の式で定義される値である。溶剤の質量は、ポリケトンは含まず、塩を含んだ水溶液の質量を示す。

$$\text{塩の濃度(質量\%)} = (\text{塩の質量} / \text{溶剤の質量}) \times 100$$

更に、ポリマー溶液の熱安定性を高めたり、ポリマー溶液の溶液粘度を低下させてポリマー濃度を高めることが

できる、という理由から、ハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有した水溶液を用いることもできる。

【0015】以下の記述では、「ハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩」のことを、「追加の金属塩」と略称する。「追加の金属塩」の例としては、典型金属元素又は遷移金属元素のハロゲン化塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩等の無機塩、酢酸塩、ギ酸塩、スルホン酸塩等の有機金属塩等が挙げられる。ハロゲン化亜鉛と「追加の金属塩」の陰イオン元素を共通にすると回収しやすいという利点を有するので、「追加の金属塩」としては、ハロゲン化イオンが共通である金属塩が好ましい。金属の種類としては、得られるポリマー溶液の溶液粘度低下の程度が大きい、という点から、ハロゲン化アルカリ金属とハロゲン化アルカリ土類金属が好ましい。この場合、回収をしやすくする、という点から、ハロゲン化亜鉛に用いたハロゲンと同じハロゲンを陰イオンに用いることが好ましく、特に塩化物が好ましい。

【0016】好ましい具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化バリウム、臭化ナトリウム、臭化カルシウム、臭化リチウム、臭化バリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化バリウム等が挙げられる。ポリマー溶液の粘度低下の大きさ、紡糸の安定性、得られる繊維の着色の少なさ、回収のしやすさ、金属塩の安定性、コストの観点から、特に、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化バリウムが好ましく、より好ましくは塩化ナトリウム、塩化カルシウムである。これらの金属塩は、複数の種類の金属塩を組み合わせ使用してもよい。

【0017】この場合、ハロゲン化亜鉛と「追加の金属塩」との質量比は、ポリマー溶液粘度の低下と着色の抑制の観点から98/2~20/80が好ましく、より好ましくは90/10~66/34である。この溶液中の少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と「追加の金属塩」は、溶液中で反応していてもよい。例えば、塩化亜鉛と塩化ナトリウムを用いた場合、溶解条件によっては四塩化亜鉛錯体を形成するが、このような状態になってもよい。

【0018】本発明に用いるポリケトン溶液中のポリマー濃度は0.005~70質量%であることが好ましい。ポリマー濃度が0.005質量%未満では、凝固時に繊維になりにくく、繊維の製造コストが高くなる。ポリマー濃度が70質量%を越えると、ポリマーが溶剤に溶解しなくなる。溶解性、紡糸のしやすさ、繊維の製造コストの観点から、好ましくは0.5~40質量%、より好ましくは1~30質量%である。

【0019】ここで、ポリマー濃度は、以下の式で定義される値である。

$$\text{ポリマー濃度(質量\%)} = (\text{ポリマーの質量} / (\text{ポリマー質量} + \text{溶剤の質量})) \times 100$$

本発明で用いられるポリケトン溶液の調整方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、攪拌羽根による攪拌、1軸又は2軸押出機を用いた攪拌、超音波を用いた攪拌等が適用できる。

【0020】こうして得られたポリマー溶液は、紡口から押し出し、ハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛と「追加の金属塩」を除くために凝固浴を通すことが必要である。紡口から押し出されたポリマー溶液は、凝固浴に入る前に空気中を通過させてもよく（エアギャップ紡糸）、そのまま凝固浴中に押し出してもよい（浸漬紡糸）。また、凝固浴に入る前にポリマー溶液が冷却され、その一部又は全部が相分離した熱可逆性ゲル状態を経てもよい（ゲル紡糸）。

【0021】凝固浴は、ポリケトン溶液から前記の金属塩の一部又は全部を除去し、凝固浴に満たされた溶剤にポリケトンが溶解しない状態に変えて、繊維形状を保持させる役割を持つ。本発明において、凝固浴（凝固浴に用いる溶剤）は、ハロゲン化亜鉛の濃度が0~30質量%であって、50質量%以上が水で構成されていることが必要である。このような凝固浴を用いることで、紡口から押し出されたポリマー溶液からハロゲン化亜鉛等の金属塩を効率よく除去して未延伸糸を得ることができると。

【0022】ハロゲン化亜鉛の濃度としては、凝固浴液質量の0~30質量%であることが必要である。30質量%を超えると凝固が遅くなりすぎるために、凝固浴から糸を引き取ることが困難になる。好ましくは5~20質量%、より好ましくは5~15質量%である。更に、凝固浴には50質量%以下の範囲でメタノール、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶剤や金属塩等の無機物を含有してもよい。これらの溶剤は必要に応じて2種以上混合してもよい。特に好ましくは、溶剤に用いた塩を繊維状物からできる限り除去できる、という点から、実質100%の水、又は、回収がしやすい、という点から溶剤に用いたハロゲン化亜鉛、又はハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩をハロゲン化亜鉛が30質量%を超えない範囲で1~45質量%、好ましくは2~35質量%含有した水溶液が好ましい。

【0023】凝固浴液に含まれる塩としては、ポリケトン溶解せしめた溶剤に含まれるハロゲン化亜鉛と追加の金属塩との質量比と、凝固浴中のハロゲン化亜鉛と「追加の金属塩」との質量比との比が、0.9:1~1:0.9であることが好ましい。前記の比がこの範囲にあると、塩を回収して再度ポリケトン溶剤として用いる時に、塩組成が変化しにくく、長時間紡糸しても繊維物性が変化しない、という利点を有する。より好ましくは、上記の比が0.95:1~1:0.95である。

【0024】凝固浴の温度は、特に制限はないが、繊維状物から溶剤に用いた塩の除去を速くできるという観点から、0℃以上が好ましく、より好ましくは5℃以上、最も好ましくは5～95℃である。凝固浴に用いる溶剤量は、1時間当たり吐出するポリケトン量の1倍以上が好ましく、より好ましくは30倍以上である。凝固浴に50質量%以上が水で構成された水溶液及び／又は酸を追加することによって、紡口から出たポリマー溶液が紡糸中に連続的に凝固浴へ持ち込むポリマー溶剤を希釈することが好ましい。ポリマー溶液から持ち込まれるハロゲン化亜鉛等の金属塩やプロトンは、凝固浴液に溶解して紡糸の進行と共に凝固浴中に貯まってゆく。このような状況で紡糸を行うと、紡糸時間の経過と共に凝固浴での凝固状態が変化するので、生成する繊維の特性も変化し、均質な繊維を得ることが困難となってくる。

【0025】このような問題を解決するために、凝固浴液中の金属塩濃度及びpHの変動率をできるだけ低くすることが好ましく、全紡糸時間における総金属塩濃度の標準偏差を0.3質量%、水素イオン濃度の標準偏差を 5×10^{-5} グラムイオン/Lとすることが好ましい。凝固浴液の希釈方法については特に制限はないが、例えば、50質量%以上が水で構成された水溶液として、凝固浴液よりも低濃度の金属塩及び／又は酸を含む溶液（以下、「低濃度液」と略称する）を連続的に凝固浴に追加する方法が好ましい。この場合、凝固浴液中の金属塩濃度やpHを計測し、その変動が上記の巾内になるように、低濃度液を添加することが好ましい。計測方法としては、公知の元素分析法、pHメーター法、密度、屈折率等、公知の方法を用いることができる。低濃度液を連続的に添加する場合は、別途低濃度液を貯蔵するタンクを用意し、そこから凝固浴に必要量を添加することができる。

【0026】本発明のポリケトン繊維の製造方法は、溶剤に用いた塩の回収工程を考慮した場合、極めて有効である。上記で説明したように、凝固浴の希釈を行うと凝固浴液の量は徐々に増加して、そのままでは凝固浴から溢れてしまう。そこで、凝固浴中の亜鉛濃度、ハロゲン濃度、pHの変動を抑制するために、追加した50質量%以上が水で構成された水溶液及び／又は酸に相当する量の一部又は全部の凝固液を凝固浴から抜き出し、抜き出した凝固液の一部又は全部に必要に応じてポリケトンの溶剤に用いた塩を加えて濃度調整をした凝固浴液を濃縮し、再度、ポリケトンの溶剤として使用することが好ましい。勿論、濃縮と濃度調整の順序を逆にしてもよい。

【0027】このような操作を行うことで、実質的に定量的に用いた金属塩を回収でき、しかも、再度、ポリマー溶剤として再使用することができる。すなわち、環境的、経済的に優れた回収方法となりうるのである。回収された凝固浴液をポリケトンの溶剤として用いる場合、

溶剤中の不純物として含有する有機物を除去することが必要であり、有機物の割合を、1質量%以下にすることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以下にする。回収して使用される溶剤中の炭素分が1質量%を越えると溶剤が着色し、製造されたポリケトン繊維にも着色が見られてくる。また、繊維物性も低下する。

【0028】有機物の除去は、濃縮前、濃縮中、濃縮後のいずれの工程で行ってもよく、これらをを組み合わせる回数回行ってもよい。溶剤中より不純物として含有する有機物を除去する方法としては、(1)有機物を酸化分解する方法、(2)有機物を吸着除去する方法、

(3)凝集させた後濾過する方法、(4)有機物を熱分解する方法、が挙げられる。

【0029】これらの除去方法はポリケトンの紡糸の際に凝固浴中に溶出する有機物を除去するのに非常に有効であり、また、これらの方法を組み合わせて使用することは、有機物の除去効率を上げるために効果的である。以下に、上記有機物処理方法について説明する。有機物を酸化分解する方法としては、金属酸化物、酸素、オゾン等を使用して酸化する方法及び電解酸化をする方法等、公知の酸化方法が挙げられる。

【0030】酸素（空気）を使用した酸化では、安価に酸化操作を行うことができ、電解酸化では、酸化剤を用いないために不純物の混入が避けられる。具体的な例として、金属酸化物として過マンガン酸カリウムを使用した場合と電解酸化を行う場合について説明する。過マンガン酸カリウムを使用する場合には、まず凝固浴等から取り出した低濃度の凝固浴液を濃縮し、過剰な水分を除去して、再度、溶剤として使用可能な高濃度塩溶液とする。この濃縮された塩溶液の一部を取り、滴定により過マンガン酸消費量を測定する。

【0031】この過マンガン酸消費量を基準として、その0.4～1.0倍量の過マンガン酸に相当する過マンガン酸塩を高濃度塩溶液に加え、70℃以上の温度で反応させれば有機物を除去することができる。添加する過マンガン酸塩としては、カリウム、ナトリウム、亜鉛等の塩が用いられる。過マンガン酸塩を高濃度塩溶液と反応させるとき、処理される高濃度塩溶液中の塩基性化合物含有量を5.0質量%以下、好ましくは0.1～2.0質量%とすることが必要である。こうすることにより、不純物として含まれる有機物の分解を効果的に行える。

【0032】塩基性化合物の調整は、例えば、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウム等の化合物の1種、又は2種以上を混合使用してよく、この場合は、凝固浴液構成成分に応じて適当に選択し用いることが望ましい。電解酸化処理では、ハロゲン化亜鉛水溶液の比抵抗値を考慮すれば、塩濃度が0～

80質量%のものが好ましい。電気分解温度は、室温以上が好ましく、より好ましくは60～100℃である。電流密度は1～100A/dm²、電流濃度は0.1A/L以上が好ましく、より好ましくは0.5A/L以上である。電極材料としては、炭素、黒鉛、亜鉛、白金等が挙げられ、これらを陽極、陰極のいずれに用いてもよい。

【0033】有機物を吸着除去する場合には、吸着剤の比表面積を増大させるために、粉末状にしたり、多孔質形状に整形することは吸着効率を高めるためにより好ましい。吸着剤としては活性炭を筆頭に、アルミニウム、鉄、チタン、ケイ素、スズ等の酸化物や水酸化物、ベントナイト、酸性白土等の粘土鉱物、ケイソウ土等が例示される。以下に、活性炭を使用した場合の具体的な吸着例を記述する。

【0034】活性炭による吸着処理では、まず、凝固浴等から取り出した低濃度の凝固浴を濃縮し、過剰な水分を除去して、再度、溶剤として使用可能な高濃度塩溶液とする。次いで、高濃度塩溶液中に1.0%以下、好ましくは0.2～0.5%の塩基性化合物が存在する状態で活性炭と接触させる。塩基性化合物を共存させることにより不純物として含まれる有機物がさらに効果的に除去できるようになる。塩基性化合物の調整は、例えば、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウム等の化合物の1種、又は2種以上を混合使用してよく、この場合は凝固浴構成成分に応じて適当に選択して用いることが望ましい。

【0035】活性炭と高濃度塩溶液との接触は、活性炭を充填したタンク等で攪拌しながら行ってもよく、カラム等に活性炭を充填して連続的に行ってもよい。高濃度塩溶液の処理量は、仕込み活性炭の1000倍以下が好ましいが、より好ましくは100倍以下である。仕込み活性炭との接触時間は1分以上が好ましい。有機物を凝集させた後、滷過する場合には、凝結剤を使用する。凝結剤としては凝固浴中で凝集物を生じるものであればよく、例えば、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸鉄(II)、塩素化緑バン、塩化鉄(II)が例示され、これらを凝結剤に合った適切なpH範囲で使用すればよい。

【0036】次いで、塩化鉄(II)を凝結剤として使用した場合を具体的に例示する。塩化鉄(II)を使用するためには、凝固浴等から取り出した低濃度の凝固浴に第二鉄イオンを添加し、かつ、pHを3.5以上、7.0以下にすることが必要である。こうすることにより、第二鉄イオンが水酸化第二鉄のフロック(凝集沈殿)を形成し、系中に溶解している有機物をフロックと共に共沈させ、通常の方法で系より分離できる。

【0037】実際にフロックを形成する場合、鉄化合物

を加え凝固浴中で第二鉄イオンとすればよい。鉄化合物の具体的な例としては、塩化第一鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第二鉄等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ただし、第一鉄塩を用いるときには、第一鉄塩の添加前後のいずれかに適当な酸化剤を加えて、実質的に滷過時には必ず第二鉄塩となるように調整することが必要である。第一鉄ははるかに高いpH域でしか凝集せず、すべての鉄イオンを第二鉄イオンとすることにより所定のpH域で凝集を行うことができるようになる。酸化剤としては特に限定はしないが、不純物、不純イオンを出さない、という点で過酸化水素が望ましい。

【0038】pH域の調整は重要であり、pH3.5～7.0とする必要がある。pHが7.0以上になるとハロゲン化亜鉛の沈殿が起こり、pHを3.5以下にすると第二鉄イオンを添加してもフロックが凝集せず、使用した第二鉄そのものが不純物として溶け込んでしまう。普通、ハロゲン化亜鉛の濃度が上昇するに従って、pHは下がり、本発明の規定範囲を下まわることが多い。そのような場合には、構成塩金属の水酸化物でpHを調整すればよい。

【0039】使用される鉄化合物の量は、含有される有機物の量に応じて決定されるべきものであり、特に限定しないが、多少、鉄化合物の添加量が多くてもpHの調整さえ確実に行い、pH3.5以上、7.0以下に保っておけば、鉄は沈殿して十分に分離される。このとき、設備材料等から持ち込まれる鉄イオンも同時に分離できる。有機物を熱分解する場合には、不純物として含まれる有機物を完全に炭化できるだけの時間がかかけられるのであれば、処理される凝固浴の濃度には特に限定はなく、回分式、連続式のいずれでも処理ができる。回分式では凝固浴等から取り出した凝固浴を蒸発乾固後、又は乾固前、加圧下に300℃以上の温度で一定時間加熱処理すればよい。連続式では凝固浴を噴霧状にして火炎にて直接焼却するか、ロータリーキルン(改転炉)によって焼却することが可能であり、著しい効果を上げられる。

【0040】加熱処理後、必要により充分イオン交換、蒸留等により純化された水又はこれに適当量の塩酸を加えた溶液で溶解又は希釈した後、遊離された炭素粒を系外に滷過除去することにより本操作を完了する。なお、この際、系中に含まれていた金属不純物、特に、マンガ、鉄も炭素に吸着されて系外に除去できる。凝固浴を繰り返しポリマー溶剤として用いる場合、溶剤中の不純物として含有する金属イオンを除去することが好ましい。除去する金属イオンとしては、一般的には遷移金属であり、中でも、触媒として使用される鉄、ニッケル、コバルト、パラジウムである。凝固浴中の遷移金属イオンの含有量は、0.2質量%以下が好ましく、特に、鉄、ニッケル、コバルト、パラジウムの総計を0.1質

量%以下にすることがより好ましい。このように、溶剤に含有される遷移金属イオンを除去することにより、紡糸原液の長時間にわたる安定性が増し、紡糸時の切れ糸、毛羽の発生を減少させることができる。

【0041】遷移金属イオンを本発明の規定値以下にするためには、次のような方法を採用しよう。まず凝固浴等から取り出した低濃度の凝固溶液を濃縮し、過剰な水分を除去して再度溶剤として使用可能な高濃度塩溶液とする。この濃縮液を50℃以上、好ましくは100℃以上の温度とし、この溶液に水溶性ペルオキソ硫酸塩を加えた後、発生する沈殿物を除去する。このとき加えるペルオキソ硫酸塩としては、ペルオキソ硫酸アンモニウム、ペルオキソ硫酸カリウム、ペルオキソ硫酸水素カリウム、ペルオキソ硫酸ナトリウム、ペルオキソ硫酸鉛、ペルオキソ硫酸バリウム等の化合物の1種、又は2種以上を混合使用してよく、凝固溶液の構成成分を考慮して選択することが望ましい。次いで、母液を沸点まで加熱して残留するペルオキソ硫酸塩を分解し、その中に水に分散させたスラリー状の亜鉛粉末を加える。さらに、この溶液を冷却後ろ過し、母液に塩酸を加えることにより主要な陽イオンの酸化物を中和する。

【0042】凝固溶液を繰り返しポリマー溶剤として用いると、溶剤中に設備材料や原料等から持ち込まれた鉄イオンの増加が認められる。そこで溶剤中の不純物として含有する金属イオンを除去し、その内で、鉄イオン濃度が0.1質量%以下とすることが好ましい。このためには、凝固浴等から取り出した低濃度の凝固溶液に酸化剤を添加し、かつ、pHを3.5以上、7.0以下にすることが必要である。こうすることにより、酸化剤により第二鉄イオンとなった鉄イオンが水酸化第二鉄のフロック（凝集沈殿）を形成し、通常の方法で系より簡単に分離できる。

【0043】実際にフロックを形成する場合、適当な酸化剤を加えて、凝固溶液に含まれる鉄イオンが実質的に必ず第二鉄イオンとなるように調整することが必要である。なぜならば、第一鉄は、はるかに高いpH域でしか凝集せず、すべての鉄イオンを第二鉄イオンとすることにより所定のpH域で凝集を行うことができるようになる。酸化剤としては特に限定はしないが、不純物、不純イオンを出さないという点で過酸化水素が望ましい。

【0044】pH域の調整は重要であり、pH3.5～7.0とする必要がある。pHが7.0を超えるとハロゲン化亜鉛の沈殿が起こり、pHが3.5未満であると第二鉄イオンを添加してもフロックが凝集せず、使用した第二鉄そのものが不純物として溶け込んでしまう。普通ハロゲン化亜鉛の濃度が上昇するに従って、pHは下がり本発明の規定範囲を下まわることが多い。そのような場合には構成塩金属の水酸化物でpHを調整すればよい。

【0045】以上のような操作を行うことにより凝固浴

液は清澄となり、有機物や金属イオンを含まない溶液として再度、溶剤として使用される。このような溶剤を用い、凝固溶液で固化された繊維状物は、必要に応じて、水又はpHが4以下の水溶液で少なくとも1回洗浄してもよい。こうした洗浄は、凝固浴で除去できなかった金属塩を溶解するために好ましい方法である。特に、塩化亜鉛水溶液をポリケトン溶剤として用いる場合、塩化亜鉛を一度水に溶解させた後、水で希釈すると水に溶解しにくい亜鉛塩が生成する。この亜鉛塩を除くためには、大量の水で更に洗浄したり、好ましくはpHが4以下の水溶液、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の水溶液で洗浄することが極めて有効である。また、水に溶解しにくい亜鉛塩の溶解性を高めるためには、これらの洗浄水の温度は40℃以上、好ましくは50～95℃にする。

【0046】以上のような凝固、洗浄において、得られた繊維状物に含まれる亜鉛、カルシウム、鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素量を合計で乾燥繊維量中10000ppm以下にすることが好ましく、最終的に得られる繊維の強度や弾性率を高めるためには重要な条件である。10000ppmよりも溶剤に用いた金属元素量が多いと次の工程である延伸において、高い強度や弾性率を発現するための高倍率延伸が困難になるからである。

【0047】こうして塩を除去された繊維状物は、水を大量に含んでいるので50℃以上の温度で乾燥して水分の一部又は全部を除くことが好ましい。乾燥方法としては、延伸しながら、定長で、又は収縮させながら乾燥してもよい。乾燥時の温度は、目標とする乾燥程度により任意に設定できるが、通常、50～250℃、好ましくは、50～150℃である。乾燥するための装置としては、トンネル型乾燥機、ロール加熱機、ネットプロセス型乾燥機等、公知の設備でよい。

【0048】こうして乾燥を受けた繊維は、好ましくは0～300℃で3倍以上、更には6倍以上の延伸を行う。延伸は、延伸のしやすさから50℃以上が好ましく、更に好ましくは150～300℃の温度で、1段又は多段延伸する。なお、繊維と延伸機との摩擦、静電気の発生を抑制し延伸を円滑にするために、乾燥から延伸の任意の段階で仕上げ剤を付けることは好ましい。仕上げ剤としては、公知のものが使用できる。

【0049】

【発明の実施の形態】本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例の説明中に用いられる各測定値の測定方法は、次の通りである。

(1) 極限粘度

極限粘度 $[\eta]$ は、次の定義式に基づいて求めた。

$$[\eta] = L \cdot m (T - t) / (t \cdot C)$$

$$C \rightarrow 0$$

式中の t 及び T は、純度98%以上のヘキサイソプロパノール及びヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトン希釈溶液の25℃での粘度管の流過時間である。また、 C は上記100mL中のグラム単位による溶質質量値である。

【0050】(2) 溶剤中の炭素分の測定

JIS-K-0805に準じて、TOC測定器を使用して測定した。

(3) 遷移金属イオン量の測定

高周波プラズマ発光分光分析により、公知の方法を用いて測定した。

(4) 繊維の強力、強度、伸度、弾性率

繊維の強伸度は、JIS-L-1013に準じて測定した。

【0051】

【比較例1、2】塩化亜鉛／塩化ナトリウム／水(65／10／25質量%)の水溶液を溶剤とし、極限粘度5.6のポリ(3-オキシトリメチレン)(式(1))において、 R がエチレンのポリケトン)を8質量%濃度になるように溶解して紡糸原液を製造した。この紡糸原液を孔数50個、孔径0.1mmの紡口から、吐出線速度6.5m/分で、エアギャップ長10mmを介して凝固浴に押し出した。凝固浴は塩化亜鉛と塩化ナトリウムの質量比が65:10、塩の総濃度が10質量%、かつ、 pH が4.5である水溶液を用いた。凝固浴中で、糸条より塩が抽出され、次第に凝固浴の塩濃度が高くなることを防止するために塩の抽出量に併せて水を添加し、凝固浴の pH を4.5に維持するために塩酸を添加した。次に、糸条を2%の硫酸水溶液の入った浴長2mの洗浄浴を通し、水を連続的に吹きかけるネルソンロールを通してから、定長で240℃の乾燥を行った。その後、ホットプレートで2つのフィードロールの間に備えた延伸機を用いて240℃で第一段目延伸、255℃で第二段目延伸、265℃で第三段目延伸を行い、巻き取った(比較例1)。紡糸開始後、凝固浴に添加した水及び塩酸に相当する量の凝固浴液を抜き出し、添加した塩酸を中和できるだけの酸化亜鉛と組成を合わせるために必要な塩化ナトリウムを添加したのち、減圧下で加熱して濃縮した。次いで、濃縮した凝固浴液に水を加えて濃度を調整し、再度、溶剤として用いて、ポリケトン紡糸原液を製造し、湿式紡糸を行った。以上に述べたような、紡糸をしては凝固浴液を濃縮する工程を50回繰り返した(比較例2)ときの溶剤中の炭素分、及びこの溶剤を用いて紡糸を行って製造した繊維の強度及び伸度を表1に示す。

【0052】

【実施例1】比較例2で得た濃縮された溶剤に酸化処理を施した。まず、過マンガン酸消費量を求めた。比較例

2で得た溶剤5gを水で希釈した後、水酸化ナトリウムによりアルカリ性にし、次いで、0.02規定の過マンガン酸カリウム水溶液50cm³を添加し、30分間加熱し、反応させた。その後、硫酸で酸性とし、過剰の硫酸鉄(II)アンモニウム六水塩を加え、未反応の過マンガン酸塩を分解した。次に、未反応のまま残った硫酸鉄(II)アンモニウムを過マンガン酸塩で逆滴定し、この数値より有機物を酸化するのに消費された過マンガン酸量を塩溶液に対する質量%として算出したところ、過マンガン酸消費量は0.49質量%であった。

【0053】次いで、比較例2で得た濃縮された溶剤に酸化処理を施した。比較例2で得た溶剤10Lをそのまま過マンガン酸カリウム0.41質量%(過マンガン酸消費量に対し0.70倍)を加えた。次いで、95℃で2時間加熱を行った後、発生した分解物を分別した。この時の母液中の炭素分、及びこの溶剤を用いて比較例1に従い紡糸を行って製造した繊維の強度及び伸度を表1に示す。

【0054】

【実施例2】比較例2で得た濃縮された溶剤に酸化処理を施した。比較例2で得た溶剤10Lに0.8質量%の炭酸アンモニウム(塩基性化合物)を加えた後、過マンガン酸カリウム0.41質量%(過マンガン酸消費量に対し0.70倍)を加え、95℃で2時間加熱を行った。次いで、発生した分解物を分別し、この時の母液中の炭素分、及びこの溶剤を用いて比較例1に従い紡糸を行って製造した繊維の強度及び伸度を表1に示す。

【0055】

【実施例3】比較例2で得た濃縮された溶剤に活性炭吸着処理を施した。比較例2で得た溶剤10Lをそのまま活性炭10L(約45Kg)を入れたタンク内で15分間接触させた後、母過により母液を分離した。この時の母液中の炭素分、及びこの溶剤を用いて比較例1に従い紡糸を行って製造した繊維の強度及び伸度を表1に示す。

【0056】

【実施例4】比較例2で得た濃縮された溶剤に活性炭吸着処理を施した。比較例2で得た溶剤10Lに0.2質量%の酸化亜鉛を加え、活性炭10L(約45Kg)を入れたタンク内で15分間接触させた後、母過により母液を分離した。この時の母液中の炭素分、及びこの溶剤を用いて比較例1に従い紡糸を行って製造した繊維の強度及び伸度を表2に示す。

【0057】

【実施例5】比較例2と同様に、紡糸開始後、凝固浴に添加した水及び塩酸に相当する凝固浴液を凝固浴より抜き出し、母過精製処理を施した。比較例2で得た凝固浴液10L(凝固浴から抜き出したもの)に対して、濃度0.1mol/Lの塩化第二鉄の水溶液を常温にて0.5L攪拌しながら加えた。その後、水酸化ナトリウムを

攪拌しながら加えることによりpHを4.4に調整した。この時凝集したフロックを、20~40 μ mの粒子径を有するけい藻土を濾材として濾過を行った。この濾液に添加した塩酸を中和できるだけの酸化亜鉛と組成を合わせるために必要な塩化ナトリウムを添加したのち、減圧下で加熱して濃縮した。次いで、濃縮した凝固溶液に水を加えることにより濃度を調整し、再度溶剤として使用した。この時の溶剤中の炭素分、及びこの溶剤を用いて比較例1に従い紡糸を行って製造した繊維の強度及び伸度を表2に示す。

【0058】

【比較例3】実施例5と同様に比較例2で得た凝固溶液10Lに対して濃度0.1mol/Lの塩化第二鉄の水溶液0.5Lを、常温にて攪拌しながら加えた。その後、水酸化ナトリウムを添加することなく濾過しようとしたが、凝集物の発生が無かった。この時のpHは2.5であった。塩化第二鉄が不純物として残るため、減圧下での濃縮による再溶剤化、及びその溶剤を用いた紡糸は行わなかった。

【0059】

【実施例6】比較例2で得た濃縮された溶剤に高温加熱処理を施した。比較例2で得た溶剤10Lをさらに減圧加熱下で濃縮し、電気炉中で700℃で20分間加熱処理した。蒸発乾固した塩の中には、有機物が炭化した異物が見られた。この処理物を純水により溶解し溶剤として使用できる濃度に調整した後、有機物より生成した炭素を濾過分離した。この時の溶剤中の炭素分、及びこの溶剤を用いて比較例1に従い紡糸を行って製造した繊維の強度及び伸度を表2に示す。

【0060】

【実施例7】比較例2で得た濃縮された溶剤に電気分解処理を施した。比較例2で得た溶剤10Lを電気分解処

理槽に採り、陽極として炭素、陰極として亜鉛をそれぞれ使用し、電流密度7A/dm²、電流濃度2A/L、温度90℃で攪拌しながら2時間電気分解処理を行った。得られた処理溶液は清澄であった。この時の濾液中の炭素分、及びこの溶剤を用いて比較例1に従い紡糸を行って製造した繊維の強度及び伸度を表2に示す。

【0061】

【比較例4】実施例4で得た溶剤を使用して比較例2と同じ操作を行ったのち、再度、実施例4と同様な活性炭処理を行った。つまり、紡糸をしては溶剤を回収することを50回繰り返す、次いで活性炭処理を行った後、再び紡糸をしては溶剤を回収することを50回繰り返した溶剤に再度活性炭処理を施した。この時の濾液中の炭素分、パラジウム量、鉄量、及びこの溶剤を用いて比較例1に従い紡糸を行って製造した繊維の強度、伸度を表2に示す。

【0062】

【実施例8】比較例4で得た溶剤に遷移金属イオン除去処理を施した。比較例4と同様な操作で得た濃縮された溶剤10Lを125℃に加熱し、100gのペルオキソ硫酸カリウムを添加した。この時、茶色のゼラチン状の沈殿物が生じたので濾過により除去した。次いで、清澄な濾液を煮沸しながら攪拌して、残留するペルオキソ硫酸カリウムを分解した。さらに、20gの亜鉛粉末を水でスラリー状として加え、煮沸及び攪拌を約1時間継続した後、冷却して濾過により亜鉛粉末を除去した。この濾液を塩酸で注意深く中和して塩化亜鉛に転換した。この時の濾液中の炭素分、パラジウム量、鉄量、及びこの溶剤を用いて比較例1に従い紡糸を行って製造した繊維の糸の強度及び伸度を表2に示す。

【0063】

【表1】

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3
溶剤中の炭素分(質量%)	0.000	1.159	0.029	0.018	0.026
パラジウム量(質量%)	0.000	-	-	-	-
鉄量(質量%)	0.000	-	-	-	-
強度(g/d)	16.1	11.6	15.2	15.8	15.1
伸度(%)	8.8	2.9	4.1	3.7	4.1

表中の溶剤中の炭素分、パラジウム量、鉄量は比較例1に使用した溶剤と同一組成になるように濃度を調整してから測定した。
遷移金属量の測定の結果、パラジウムと鉄以外は検出されなかった。

【0064】

【表2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 4	実施例 8
溶剤中の炭素分 (質量%)	0.015	0.088	0.033	0.051	0.031	0.027
パラジウム量 (質量%)	—	—	—	—	0.244	0.009
鉄量 (質量%)	—	—	—	—	0.416	0.031
濃度 (g/d)	15.9	14.1	14.9	14.8	11.5	14.6
伸度 (%)	3.8	3.8	4.1	3.9	3.0	4.1

表中の溶剤中の炭素分、パラジウム量、鉄量は比較例 1 に使用した溶剤と同一組成になるように濃度を調整してから測定した。

遷移金属量の測定の結果、パラジウムと鉄以外は検出されなかった。

【0065】

【発明の効果】本発明の方法によると、ハロゲン化亜鉛を用いたポリケトン湿式紡糸において、紡糸の際にハロゲン化亜鉛と同時に凝固浴に溶出するオリゴマー、ポリマー、各種添加剤、重合触媒、設備材料等の有機不純物及び金属イオンを除去することができ、再度、ポリケトンの溶剤として用いることが可能となる。その結果、その溶剤を用いて得られる繊維の物性低下及び繊維の白度低下を軽減することができる。

【0066】本発明を用いた場合、有機不純物、金属イ

オンを除去しない場合と比べて次のような特徴がある。

イ. 溶剤が着色することが無く、清澄である。したがって、この溶剤を用いて生産されるポリケトン繊維にも着色が無く、商品価値を落とすことがない。

ロ. 繊維中に異物が入らないため延伸性が高められ、その結果、高物性を発現させられる。

ハ. 金属イオンが少ないため延伸性を高めることができ、その結果、優れた物性をもつポリケトン繊維を製造することができる。